

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-269035

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 07 D 307/14  
A 01 N 43/08  
47/42  
51/00

識別記号 庁内整理番号  
F I  
C 07 D 307/14  
A 01 N 43/08  
47/42  
51/00

C 07 D 307/14  
A 01 N 43/08  
47/42  
51/00

技術表示箇所  
G  
A

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全23頁)

(21)出願番号 特願平7-78938

(22)出願日 平成7年(1995)4月4日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 木下 勝敏  
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学  
株式会社内

(72)発明者 脇田 健夫  
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学  
株式会社内

(72)発明者 小高 建次  
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学  
株式会社内

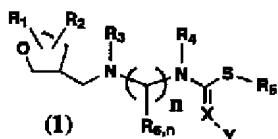
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 殺虫性(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル誘導体

(57)【要約】

【目的】 高い殺虫力と広い殺虫スペクトラムを有する優れた殺虫剤として有用な化合物を提供することを目的とする。

【構成】 一般式(1)



[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立して水素原子または任意に置換されていてもよい炭素数1～5のアルキル基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>はそれぞれ独立して、水素原子、任意に置換されていてもよい炭素数1～5のアルキル基、任意に置換されていてもよい炭素数2～5のアルケニル基または任意に置換されていてもよい炭素数2～5のアルキニル基を表し、nは2～5の整数を表し、R<sub>6,n</sub>は水素原子または炭素数1～3のアルキル基、XはCHまたは窒素原子を表し、Yはニトロ基またはシアノ基を表す。また、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>は一緒になって環を形成し

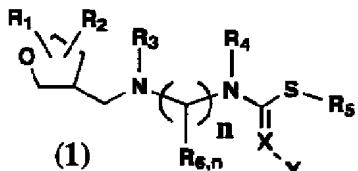
ても良い。]で表される(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル誘導体およびそれを有効成分として含有する殺虫剤。

1

## 【特許請求の範囲】

### 【請求項 1】 一般式 (1) (化 1)

【化 1】



[式中、 $R_1$ 、 $R_2$  はそれぞれ独立して水素原子または任意に置換されていてもよい炭素数 1～5 のアルキル基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  はそれぞれ独立して、水素原子、任意に置換されていてもよい炭素数 1～5 のアルキル基、任意に置換されていてもよい炭素数 2～5 のアルケニル基または任意に置換されていてもよい炭素数 2～5 のアルキニル基を表し、 $n$  は 2～5 の整数を表し、 $R_{6,10}$  は水素原子または炭素数 1～3 のアルキル基、 $X$  は  $\text{CH}$  または窒素原子を表し、 $Y$  は二トロ基またはシアノ基を表す。また、 $R_3$  と  $R_4$  は一緒になって環を形成しても良い。] で表される (テトラヒドロー-3-フラン) メチル誘導体。

【請求項2】 請求項1記載の一般式(1)で表される  
(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル誘導体を有効成  
分として含有することを特徴とする殺虫剤。

#### 【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】本発明は新規な(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル誘導体、および該誘導体を有効成分として含有する殺虫剤に関するものである。本発明化合物である(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル誘導体は農業分野において農薬(特に、殺虫剤)として有用である。

【0 0 0 2】

【従来の技術】ジアミノアルカン基を有する殺虫性化合物は、既に開示されている（特開昭63-10762号公報等）。しかし、これらの特許公報には、具体的には含窒素不飽和複素環を持った化合物しか開示されておらず、飽和複素環をもつ化合物は開示されていない。また、本発明者らが検討を加えた結果、あらゆる複素環が殺虫活性を示すわけではないことが判明した。すなわち、これらの中で見るべき活性のある化合物はピリジン誘導体、あるいはチアゾール誘導体に限られている。さらに、現在商品化が検討されている化合物は、ピリジルメチル基を有する誘導体のみである。すなわち、従来技術では、分子中に複素環を含む化合物が殺虫活性を示すとされているが、実用的な化合物はピリジルメチル基を有する誘導体に限られていた。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明が解決しようとする課題は、前記のピリジルメチル基、あるいは

10 し、本発明を完成した。すなわち本発明は、一般式  
(1) (化2)

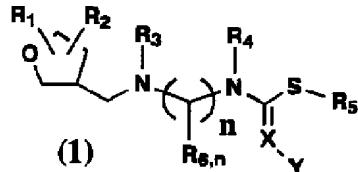
[0 0 0 4]

【課題を解決するための手段および作用】本発明者らは前記の課題を解決すべく銳意検討した結果、(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル誘導体が、ピリジルメチル基あるいはチアゾイルメチル基を分子構造中に持たないにもかかわらず、優れた殺虫活性を有することを見出

10 し、本発明を完成した。すなわち本発明は、一般式  
(1) (化2)

【0 0 0 5】

【化2】



20 [式中、 $R_1$ 、 $R_2$  はそれぞれ独立して水素原子または任意に置換されていてもよい炭素数 1～5 のアルキル基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  はそれぞれ独立して、水素原子、任意に置換されていてもよい炭素数 1～5 のアルキル基、任意に置換されていてもよい炭素数 2～5 のアルケニル基または任意に置換されてもよい炭素数 2～5 のアルキニル基を表し、 $n$  は 2～5 の整数を表し、 $R_6$ 、 $n$  は水素原子または炭素数 1～3 のアルキル基、X は CH または窒素原子を表し、Y は二トロ基またはシアノ基を表す。また、 $R_3$  と  $R_4$  は一緒に環を形成しても良い。] で表される (テトラヒドロ-3-フラン) メチル誘導体および該化合物を有効成分として含有することを特徴とする殺虫剤である。

【0006】上記式中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>に関して任意に置換されてもよいアルキル基の典型的な例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等があげられる。任意に置換されてもよいアルキル基の置換基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基等のアルコキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基等のアルキルチオ基、塩素原子、臭素原子、沃素原子、フッ素原子のハロゲン原子、水酸基、オキソ基、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、トシリ基等のスルホニル基、トリメチルシリル基等のシリル基、フェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基。

エニル基、4-メチルフェニル基等の置換もしくは無置換のフェニル基があげられる。なお、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>に関して、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、水素原子であり、より好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、さらに好ましくは、水素原子、メチル基である。

【0007】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>に関して任意に置換されてもよいアルキル基の典型的な例としてはそれぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチルオキシ基等があげられる。任意に置換されてもよいアルキル基の置換基の例としては、上記の他にも、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基等のアルコキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基等のアルキルチオ基、塩素原子、臭素原子、沃素原子、フッ素原子のハロゲン原子、水酸基、オキソ基、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、トシリル基等のスルホニル基、トリメチルシリル基等のシリル基、フェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル、4-クロロフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基等の置換もしくは無置換のフェニル基があげられる。

【0008】任意に置換されてもよいアルケニル基の典型的な例としてはビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-1-ブロペニル基、2-メチル-1-ブロペニル基、3-メチル-1-ブロペニル基、1-メチル-2-ブロペニル基、2-メチル-2-ブロペニル基、3-メチル-2-ブロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基等があげられる。任意に置換されてもよいアルケニル基の置換基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基等のアルコキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基等のアルキルチオ基、塩素原子、臭素原子、沃素原子、フッ素原子のハロゲン原子、水酸基、オキソ基、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、トシリル基等のスルホニル基、トリメチルシリル基等のシリル基、フェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基等の置換もしくは無置換のフェニル基等があげられる。

【0009】任意に置換されてもよいアルキニル基の典型的な例としてはプロパルギル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等があげられる。任意に置換されてもよいアルキニル基の置換基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基等のアルコキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基等のアルキルチオ基、塩素原子、臭素原子、沃素原子、フッ素原子のハロゲン原子、水酸基、オキソ基、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、トシリル基等のスルホニル基、トリメチルシリル基等のシリル基、フェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基等の置換もしくは無置換のフェニル基等があげられる。

【0010】なお、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>に関して、好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、アリル基、プロパルギル基、ベンジル基、p-クロロベンジル基、2-(メチルチオ)エチル基、3-(メチルチオ)プロピル基、2-(メトキシ)エチル基、3-(メトキシ)プロピル基であり、より好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、アリル基、プロパルギル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基であり、更に好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基である。

【0011】R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>が一緒になって環を形成しても良いがこの場合の典型的な例としてはメチレン基、エチレン基またはプロピレン基である。nは2~5の整数を表すが好ましくは2~4であり、より好ましくは2または3である。R<sub>6..n</sub>は例えば、水素原子またはメチル基、エチル基であり、好ましくは水素原子またはメチル基であり、より好ましくは水素原子である。XはCHまたは窒素原子をYはニトロ基またはシアノ基を表すが、好ましくはXとYが一緒になってニトロメチレン基またはニトロイミノ基である。

【0012】以下に本発明の代表例をあげるが、本発明の化合物はこれらに限定されるものではない。N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチル-N'-(2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテニル)エチレンジアミン  
N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチル-N'-(2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテニル)エチレンジアミン  
N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N,N'-ジメチル-N'-(2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテニル)エチレンジアミン







11

12

N - { (4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-エチル-N' - メチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1, 3-ジアミノプロパン

N - { (5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-メチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1, 3-ジアミノプロパン

N - { (5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-エチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1, 3-ジアミノプロパン

N - { (5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N, N' - ジメチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1, 3-ジアミノプロパン

N - { (5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-エチル-N' - メチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1, 3-ジアミノプロパン

【0017】 N - { (テトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-メチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチルエチレンジアミン

N - { (テトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-エチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチルエチレンジアミン

N - { (テトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N, N' - ジメチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチルエチレンジアミン

N - { (テトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-エチル-N' - メチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチルエチレンジアミン

30 N - { (4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-メチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチルエチレンジアミン

N - { (4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-エチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチルエチレンジアミン

N - { (4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N, N' - ジメチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチルエチレンジアミン

40 N - { (4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-エチル-N' - メチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチルエチレンジアミン

N - { (5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-メチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチルエチレンジアミン

N - { (5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-エチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチルエチレンジアミン

50 N - { (5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N, N' - ジメチル-N' - { (ニトロイミノ)

13

(メチルチオ) メチル} - 1-メチルエチレンジアミン  
N- { (5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-エチル-N' - メチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチルエチレンジアミン  
N- { (テトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-メチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチル-1, 3-ジアミノプロパン  
N- { (テトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-エチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチル-1, 3-ジアミノプロパン  
N- { (テトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N, N' - ジメチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチル-1, 3-ジアミノプロパン  
N- { (テトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-エチル-N' - メチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチル-1, 3-ジアミノプロパン  
N- { (4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-メチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチル-1, 3-ジアミノプロパン  
N- { (4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-エチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチル-1, 3-ジアミノプロパン  
N- { (4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N, N' - ジメチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチル-1, 3-ジアミノプロパン  
N- { (4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-エチル-N' - メチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチル-1, 3-ジアミノプロパン  
N- { (5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-メチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチル-1, 3-ジアミノプロパン  
N- { (5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-エチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチル-1, 3-ジアミノプロパン  
【0018】 N- { (5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N, N' - ジメチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチル-1, 3-ジアミノプロパン  
N- { (5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル} - N-エチル-N' - メチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} - 1-メチル-1, 3-ジアミノプロパン



17

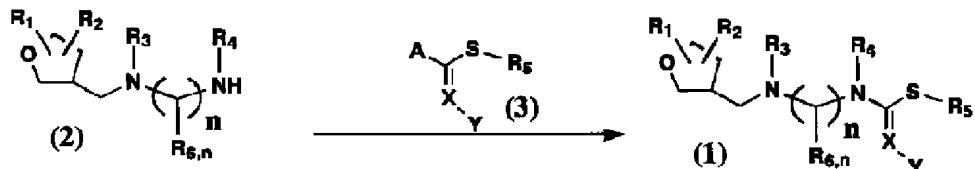
ル} - N - メチル - N' - { (シアノイミノ) (メチルチオ) メチル } エチレンジアミン  
 N - { (5 - メチルテトラヒドロ - 3 - フラニル) メチル } - N - メチル - N' - { (シアノイミノ) (メチルチオ) メチル } - 1, 3 - ジアミノプロパン  
 N - { (テトラヒドロ - 3 - フラニル) メチル } - N' - { (シアノイミノ) (メチルチオ) メチル } ピペラジン  
 N - { (4 - メチルテトラヒドロ - 3 - フラニル) メチル } - N' - { (シアノイミノ) (メチルチオ) メチル } ピペラジン  
 N - { (5 - メチルテトラヒドロ - 3 - フラニル) メチル } - N' - { (シアノイミノ) (メチルチオ) メチル } ピペラジン

\* 10

\* 【0020】なお、一般式 (1) で表される化合物は異性体 (cis- および trans- 異性体) 並びに互変異性体として存在しうる。また、テトラヒドロフラン環の3位に不斉炭素が存在し、光学活性異性体、ラセミ体および任意の割合の混合物として存在しうる。また、テトラヒドロフラン環に置換基を有する化合物の場合、光学異性体だけではなくジアステレオマーが存在し、このシングルアイソマーまたは任意の割合の混合物として存在しうる。この種の全ての異性体および互変異性体、並びにその混合物も本発明に包含される。また、一般式 (1) で表される化合物は下記の反応式 (1) (化3) に従って製造できる。

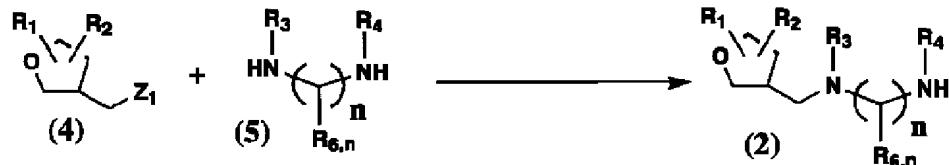
【0021】

【化3】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6,n</sub>、X、Y、nは前記と同じ意味を表す。)

すなわち、一般式 (1) で表される化合物は、一般式 (2) で表されるジアミンと一般式 (3) で表される化合物とをアセトニトリル中またはアルコール中で反応させ



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>6,n</sub>、nは前記と同じ意味を表し、Z<sub>1</sub> はハロゲン原子またはスルホニルオキシ基を表す。)

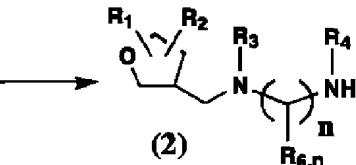
すなわち、一般式 (2) で表されるアミン誘導体は、一般式 (4) で表される置換もしくは無置換のテトラヒドロ - 3 - フラン誘導体と一般式 (5) で表されるジアミノアルカン誘導体との反応から得られる。

【0023】また、一般式 (2) で表されるジアミノア

※せることにより容易に得ることができる。また、一般式 (2) で表されるジアミノアルカン誘導体は、以下の反応式 (2) (化4) で表される反応式に従って製造できる。

【0022】

【化4】

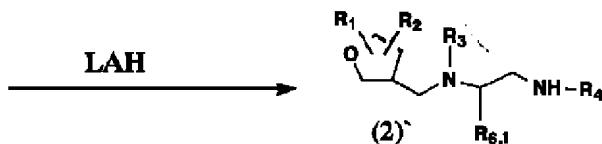
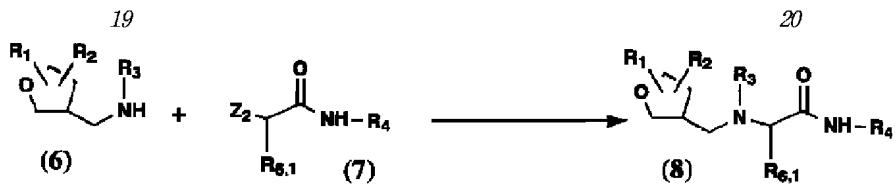


ルカン誘導体の製造で一般式 (5) で表されるジアミノアルカン誘導体が非対称である場合は、異性体が生成し、精製が困難になる場合がある。このような場合は以下の反応式 (3) (化5) または反応式 (4) (化6) に従えば効率よく合成できる。

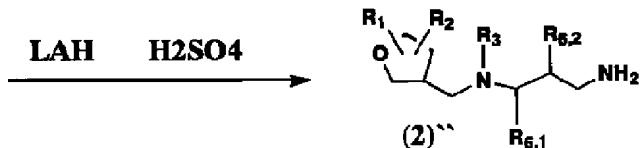
【0024】

【化5】

(11)



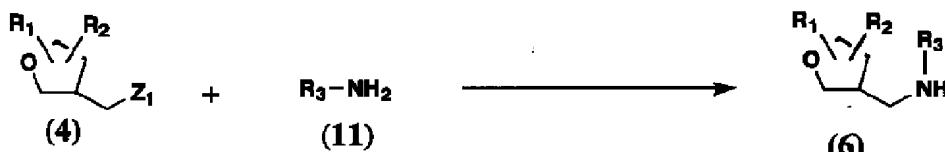
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>6,n</sub> (R<sub>6,1</sub>)、n  
は前記と同じ意味を表し、Z<sub>2</sub>はハロゲン原子またはス  
ルホニルオキシ基を表す。) \*【0025】  
【化6】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>6,n</sub> (R<sub>6,1</sub>、R<sub>6,2</sub>)、n  
は前記と同じ意味を表す。)  
すなわち、一般式(6)で表される置換もしくは無置換のテトラヒドロ-3-フラニルメチルアミン誘導体とハ  
ロゲノ酢酸アミド誘導体(7)を塩基存在下で反応さ  
せ、得られたアミノ酢酸アミド誘導体(8)を水素化リ  
チウムアルミニウム等の水素化金属試薬または金属触媒  
を用いた水素添加反応で還元することにより得るこ  
ができる。または、一般式(6)で表される置換もしくは  
無置換のテトラヒドロ-3-フラニルメチルアミン誘導※

※体とアクリロニトリル誘導体(9)とのマイケル付加反  
応で得られたアミノプロピオニトリル誘導体(10)  
を同様に還元することにより得ることができる  
また、一般式(6)で表される置換もしくは無置換のテ  
トラヒドロ-3-フランメチルアミン誘導体は、以下の  
反応式(5)(化7)で表される反応式に従って製造で  
きる。

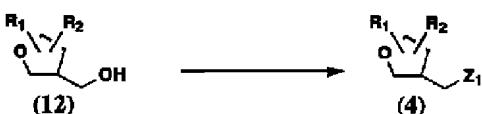
【0026】  
【化7】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、Z<sub>1</sub>は前記と同じ意味を表  
す。)

すなわち、一般式(4)で表される置換もしくは無置換のテトラヒドロ-3-フラン誘導体と一般式(11)で表されるアルキルアミンとの反応から得られる。また、一般式(4)で表される置換もしくは無置換のテトラヒドロ-3-フランメチル誘導体は、以下の反応式(6)(化8)で表される反応式に従って製造できる。

【0027】  
【化8】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Z<sub>1</sub>は前記と同じ意味を表す。)  
すなわち、一般式(12)で表される置換もしくは無置  
換の(テトラヒドロ-3-フラン)メタノール誘導体を  
チオニルクロリド、三臭化リン等のハロゲン化剤、トリ  
エチルアミン等の塩基存在下にp-トルエンスルホニ  
ルクロリド、メタンスルホニルクロリド等のスルホン化剤

と反応させることにより得ることができる。

【0028】さらに、一般式(12)で表される置換もしくは無置換の(テトラヒドロ-3-フラン)メタノール誘導体およびそれらのアルキル置換化合物は文献既知の方法またはその類似の方法で容易にしかも安価に合成できる(Tetrahedron Letters, vol. 26 (35), 4265-4268, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 600-601 (1990), Bulletin de la Societe Chimique de France 3616, (1972), Tetrahedron Letters, vol. 21, 4927-4930), Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 55, 1498-1503 (1982), Can. J. Chem., vol. 39, 923 (1961)).

【0029】また、一般式(3)で表される化合物の一部は、すでに公知化合物であって、例えば、Chem.

Ber., 100巻, 591~604頁、特開平4-74158号公報、特開平5-9173号公報に記載されている。そして、その具体的な例としては、1, 1-ビス(メチルチオ)-2-ニトロエチレン、1, 1-ビス(エチルチオ)-2-ニトロエチレン、N-ニトロイミドジチオ炭酸ジメチルエステル、N-ニトロイミドジチオ炭酸S-メチル-S-エチルエステル、N-フタロイル-S-メチル-N'-ニトロイソチオウレア、N-フタロイル-S-エチル-N'-ニトロイソチオウレア等である。

【0030】本発明の式(1)で表される化合物は強力な殺虫作用を持ち、殺虫剤として農業、園芸、畜産、林業、防疫、家屋等の多様な場面において使用することができる。また、本発明の式(1)で表される誘導体は植物、高等動物、環境等に対して害を与えることなく、有害昆虫に対して的確な防除効果を發揮する。

【0031】その様な害虫としては例えば、アワヨトウ、タマナヤガ、シロイチモジョトウ、ハスモンヨトウ、カブラヤガ、ヨトウガ、タマナギンウワバ、ニカメイガ、コブノメイガ、ハイマダラメイガ、イネツトムシ、ワタアカミムシ、ジャガイモガ、モンシロチョウ、ノシメマダラメイガ、チャノコカクモンハマキ、キンモンホソガ、ミカンハモグリガ、ナシヒメシンクイ、マメシンクイガ、モモシンクイガ、ブドウスカシバ、コナガ、イガ等の鱗翅目害虫；タバココナジラミ、オンシツコナジラミ、ミカントゲコナジラミ、ワタアブラムシ、ユキヤナギアブラムシ、リンゴワタムシ、モモアカアブラムシ、ダイコンアブラムシ、ニセダイコンアブラムシ、マメアブラムシ、ミカンクロアブラムシ、ムギミドリアブラムシ、ジャガイモヒゲナガアブラムシ、チャノミドリヒメヨコバイ、フタテンヒメヨコバイ、ヒメトビウンカ、トビイロウンカ、セジロウンカ、ツマグロヨコ

バイ、タイワンツマグロヨコバイ、ヤノネカイガラムシ、クワコナカイガラムシ、ミカンコナカイガラムシ、イセリアカイガラムシ、ミナミアオカメムシ、ホソヘリカメムシ、ナシグンバイ等の半翅目害虫；イネミズゾウムシ、イネドロオイムシ、キスジノミハムシ、コロラドハムシ、ウリハムシ、Diabrotica spp.、コクゾウムシ、ニジュウヤホシテントウ、アズキゾウムシ、マメコガネ、ゴマダラカミキリ、タバコシバンムシ、ヒメマルカツオブシムシ、コクヌストモドキ、ヒラタキクイムシ等の鞘翅目害虫；アカイエカ、チカイエカ、ヒトスジシマカ、イネハモグリバエ、ダイズサヤタマバエ、イネカラバエ、イネミギワバエ、イエバエ、タマネギバエ、ウリミバエ、ミカンコミバエ、マメハモグリバエ等の双翅目害虫；ネギアザミウマ、カキクダアザミウマ、ミナミキロアザミウマ、イネアザミウマ、チャノキイロアザミウマ等のアザミウマ目昆虫；クロゴキブリ、ヤマトゴキブリ、ワモンゴキブリ、チャバネゴキブリ、コバネイナゴ、トノサマバッタ等の直翅目害虫；カブラハバチ等の膜翅目害虫；イエダニ、ツツガムシ類、ケナガコナダニ等のダニ目害虫；その他イスノミ、アタマジラミ、ヤマトシロアリ、ヤケヤスデ、ゲジなどをあげることができる。

【0032】不飽和複素環を有するアルキレンジアミン誘導体が殺虫活性を有することは、既に、特開昭63-10762公報等により知られている。この公報には、酸素原子、イオウ原子および窒素原子より選ばれる少なくとも1ヶのヘテロ原子を含む任意に置換されてもよい5員または6員のヘテロ環式基を示すと記載されているが、具体的には含窒素不飽和複素環を持つた化合物しか開示されておらず、飽和複素環をもつ化合物は開示されていない。また、これらの中で見るべき活性のある化合物はピリジン誘導体、あるいはチアゾール誘導体に限られている。しかし、本発明の一般式(1)で表される化合物は(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル基を有することを特徴とするものであって、これらの誘導体が極めて卓越した殺虫作用を示すことは、驚くべきことである。

【0033】本発明にかかる優れた殺虫活性は、(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン誘導体に限定して現れるものであり、テトラヒドロフラン環の酸素原子を硫黄原子あるいは窒素原子に置き換えた場合、高い殺虫活性は認められない。また、酸素原子の位置も(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル基に特徴的であり、(テトラヒドロ-2-フラニル)メチル誘導体では高い殺虫活性は認められない。すなわち、本発明の化合物は、その殺虫活性が、飽和複素環の極めて限定された構造である(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン誘導体にのみ認められところに特徴を有する。

【0034】本発明の一般式(1)で表される化合物を実際に施用する場合には、他の成分を加えずに単味の形

でも使用できるが、防除薬剤として使いやすくするため担体を配合して適用するのが一般的である。

【0035】本発明の一般式（1）で表される化合物の製剤化に当たっては、何らの特別の条件を必要とせず、一般農薬に準じて当業技術の熟知する方法によって乳剤、水和剤、粉剤、粒剤、微粒剤、水溶剤、フロアブル剤、マイクロカプセル剤、油剤、エアゾール、薰煙剤、毒餌等の任意の剤型に調整でき、これらをそれぞれの目的に応じた各種用途に供しうる。

【0036】ここでいう担体とは、処理すべき部位への有効成分の到達を助け、また有効成分化合物の貯蔵、輸送、取扱いを容易にするために配合される液体、固体または気体の合成または天然の無機または有機物質を意味する。適当な固体担体としては例えばモンモリロナイト、カオリナイト、ケイソウ土、白土、タルク、バーミキュライト、石膏、炭酸カルシウム、シリカゲル、硫酸等の無機物質、大豆粉、鋸屑、小麦粉、ペクチン、メチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ワセリン、ラノリン、流動パラフィン、ラード、植物油等の有機物質、活性炭等があげられる。

【0037】適当な液体担体としては例えばトルエン、キシレン、クメン、ソルベントナフサ等の芳香族炭化水素類、ケロシン、鉱油等のパラフィン系炭化水素類、メチレンクロリド、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチルエステル、酢酸ブチルエステル、脂肪酸グリセリンエステル等のエステル類アセトニトリル、プロピオニトリル等の二トリル類メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、エチレングリコール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、水等があげられる。

【0038】さらに本発明の一般式（1）で表される化合物の効力を増強するために、製剤の剤型、適用場面等を考慮して目的に応じてそれぞれ単独に、または組合させて以下のような補助剤を使用することもできる。乳化、分散、拡展、潤滑、結合、安定化等の目的で使用する助剤としてはリグニンスルホン酸塩類等の水溶性塩基類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキル硫酸エ斯特爾類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、多価アルコールエ斯特爾類等の非イオン性界面活性剤、ステアリン酸カルシウム、ワックス等の滑剤、イソプロピルヒドロジエンホスフェート等の安定剤、その他メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、アラビアゴム等があげられる。しかし、これらの成分は以上のものに限定されるものではない。

【0039】さらにこれら本発明の式（1）で表される化合物は2種以上の配合使用によって、より優れた殺虫活性を発現させることも可能であり、また他の生理活性物質、例えばアレスリン、テトラメトリン、レスメトリン、フェノトリン、フラメトリン、ペルメトリン、シペルメトリン、デルタメトリン、シハロトリン、シフルトリン、フェンプロパトリン、トラロメトリン、シクロプロトリン、フルシトリネート、フルバリネート、アクリナトリン、テフルトリン、ビフェントリン、エンペントリン、ベータサイフルスリン、ゼータサイバーメスリン等の合成ピレスロイド系殺虫剤およびこれらの各種異性体あるいは除虫菊エキス；DDVP、シアノホス、フェンチオン、フェニトロチオン、テトラクロルビンホス、ジメチルビンホス、プロパホス、メチルバラチオン、テメホス、ホキシム、アセフェート、イソフェンホス、サリチオン、DEP、EPN、エチオン、メカルバム、ピリダフェンチオン、ダイアジノン、ビリミホスメチル、エトリムホス、イソキサチオン、キナルホス、クロルピリホスメチル、クロルピリホス、ホサロン、ホスマット、メチダチオン、オキシデプロホス、バミドチオン、マラチオン、フェントエート、ジメトエート、ホルモチオン、チオメトン、エチルチオメトン、ホレート、テルブホス、プロフェノホス、プロチオホス、スルプロホス、ピラクロホス、モノクロトホス、ナレド、ホスチアゼート等の有機リン系殺虫剤、NAC、MTMC、MIPC、BPMC、XMC、PHC、MPMC、エチオフェンカルブ、ベンダイオカルブ、ピリミカーブ、カルボスルファン、ベンフラカルブ、メソミル、オキサミル、アルジカルブ、等のカーバメート系殺虫剤、エトフェンプロックス、ハルフェンプロックス等のアリールプロピルエーテル系の殺虫剤、シラフルオフェン等のシリルエーテル系化合物。硫酸ニコチン、ポリナクチン複合体、アベルメクチン、ミルベメクチン、BT剤等の殺虫性天然物、カルタップ、チオシクラム、ベンスルタップ、ジフルベンズロン、クロルフルアズロン、テフルベンズロン、トリフルムロン、フルフェノクスロン、フルシクロクスロン、ヘキサフルムロン、フルアズロン、イミダクロプリド、ニテンピラム、アセタミプリド、ピメトロジン、フィプロニル、ブロフェジン、フェノキシカルブ、ピリプロキシフェン、メトブレン、ハイドロブレン、キノブレン、エンドスルファン、ジアフェンチウロン、トリアズロン、テブフェノジド、ベンゾエビン等の殺虫剤、ジコホル、クロルベンジレート、フェニソプロモレート、テトラジホン、CPCBS、BPPS、キノメチオネット、アミトラズ、ベンゾメート、ヘキシチアゾックス、酸化フェンブタスズ、シヘキサチ、ジエノクロル、クロフェンテジン、ビリダベン、フェンピロキシメート、フェナザキン、テブフェンピラド、ピリミジナミン等の殺ダニ剤、その他殺菌剤、肥料、土壤改良剤、植物成長調節剤等の植物保護剤や資材、土壤改良資

材、BT剤、微生物の生産毒素、天然または合成の昆虫ホルモン攪乱剤、誘引剤、忌避剤、昆虫病原性微生物類や小動物類等その他の農薬等と混合することによりさらに効力の優れた多目的組成物をつくることもでき、また相乗効果も期待できる。

【0040】なお、本発明の一般式(1)で表される化合物は光、熱、酸化等に安定であるが、必要に応じ酸化防止剤あるいは紫外線吸収剤、例えばBHT(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール)、BHA(ブチルヒドロキシアニソール)のようなフェノール誘導体、ビスフェノール誘導体、またフェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、フェネチジンとアセトンの縮合物等のアリールアミン類あるいはベンゾフェノン系化合物類を安定剤として適量加えることによって、より効果の安定した組成物を得ることができる。

【0041】本発明の一般式(1)で表される化合物の殺虫剤は該化合物を0.000001~95重量%、好ましくは0.0001~50重量%含有させる。本発明殺虫剤を施用するには、一般に有効成分0.001~5000ppm、好ましくは0.01~1000ppmの濃度で使用するのが望ましい。また、10aあたりの施用量は、一般に有効成分で1~300gである。

#### 【0042】

【実施例】次の参考例および実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

#### 実施例 1

N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル-N-メチル-N'-(2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテニル)エチレンジアミン(化合物No.8)  
(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルメシレート1.0g、N-メチルエチレンジアミン5.0g、無水炭酸カリウム1.53g、ヨー化ナトリウム0.50g、アセトニトリル10mlの混合物を2時間還流煮沸した。濾過後、減圧濃縮により未反応のN-メチルエチレンジアミンを留去し0.86gの油状物を得た。

【0043】N-フタロイル-N'-ニトロ-S-メチルイソチオウレア0.84gを塩化メチレン10ml中に懸濁し、-10℃で先の油状物のうち0.50gを滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌し、反応液を濾過後、ろ液を減圧濃縮した。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマタグラフィーで精製し、目的物0.16gを得た。

#### 【0044】実施例 2

N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル-N-エチル-N'-(2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテニル)エチレンジアミン(化合物No.10)  
N-フタロイル-N'-ニトロ-S-メチルイソチオウレア1.08gを塩化メチレン10ml中に懸濁し、-

10℃でN-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル-N-エチル-N'-(2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテニル)-1,3-ジアミノプロパン(化合物No.3)  
N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル-N-エチル-1,3-ジアミノプロパン0.81g、1,1-ビス(メチルチオ)-2-ニトロエチレン0.78g、アセトニトリル10mlの混合物を3.5時間還流煮沸した。反応液を減圧濃縮し、得られた油状物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を0.34gの油状物としていた。

#### 【0045】実施例 3

N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル-N-エチル-1,3-ジアミノプロパン(化合物No.3)  
N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル-N-エチル-1,3-ジアミノプロパン0.81g、1,1-ビス(メチルチオ)-2-ニトロエチレン0.78g、アセトニトリル10mlの混合物を3.5時間還流煮沸した。反応液を減圧濃縮し、得られた油状物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を0.34gの油状物としていた。

#### 【0046】実施例 4

N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル-N-メチル-N'-(ニトロイミノ)(メチルチオ)メチル-1,3-ジアミノプロパン(化合物No.2)  
(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルメシレート2.5g、N-メチル-1,3-ジアミノプロパン9.0g、無水炭酸カリウム3.84g、ヨー化ナトリウム0.50g、アセトニトリル50mlの混合物を3時間還流煮沸した。濾過後、減圧濃縮により未反応のN-メチル-1,3-ジアミノプロパンを留去し2.22gの油状物を得た。

【0047】N-フタロイル-N'-ニトロ-S-メチルイソチオウレア2.00gを塩化メチレン10ml中に懸濁し、-10℃で先の油状物のうち1.00gを滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌し、反応液を濾過後、ろ液を減圧濃縮した。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマタグラフィーで精製し、目的物0.50gを得た。

#### 【0048】実施例 5

N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル-N'-(ニトロイミノ)(メチルチオ)メチル-1,4-ジアミノブタン(化合物No.5)  
N-フタロイル-N'-ニトロ-S-メチルイソチオウレア0.30gを塩化メチレン10ml中に懸濁し、-10℃でN-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル-1,4-ジアミノブタン1.0gを滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌し、反応液を1N塩酸水に排出し、ヘキサン/酢酸エチル=1/1で洗浄し、水層を水酸化ナトリウムで塩基性とした後塩化メチレンで2回抽出した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後減圧濃縮し、得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を0.76g得た。

#### 【0049】実施例 6

27

N-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N'-{(ニトロイミノ)(メチルチオ)メチル}-1,5ジアミノペンタン(化合物No.7)]

N-フタロイル-N'-ニトロ-S-メチルイソチオウレア0.64gを塩化メチレン10m1中に懸濁し、-10℃でN-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-1,5ジアミノペンタン0.30gを滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌し、反応液を1N塩酸水に排出し、ヘキサン/酢酸エチル=1/1で洗浄し、水層を水酸化ナトリウムで塩基性とした後塩化メチレンで2回抽出した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後減圧濃縮し、得られた油状物をシリカゲルカラムクロモトグラフィーで精製し、目的物を0.16g得た。

## 【0050】実施例 7

N-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N'-{2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテニル}-1,5ジアミノペンタン(化合物No.6)]

N-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-1,5ジアミノペンタン0.30g, 1,1-ビス(メチルチオ)-2-ニトロエチレン0.40g、アセトニトリル10m1の混合物を3.5時間還流煮沸した。反応液を減圧濃縮し、得られた油状物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を0.13gの油状物として得た。

## 【0051】実施例 8

N-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N'-{2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテニル}-1,4ジアミノブタン(化合物No.4)]

N-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-1,4ジアミノブタン1.0g, 1,1-ビス(メチルチオ)-2-ニトロエチレン0.95g、ジメチルホルムアミド(DMF)10m1の混合物を2時間還流煮沸した。反応液を減圧濃縮し、得られた油状物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を0.45gの油状物として得た。

## 【0052】参考例 1

1-[N-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}メチルアミノ]-2-シアノエタン]

N-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}メチルアミン0.30g、アクリロニトリル3m1を80℃で2時間攪拌した。反応溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、酢酸エチル:ヘキサン=1:1)で精製し、無色の油状物0.24gを目的物として得た。

## 【0053】参考例 2

N-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチル-1,3ジアミノプロパン]水素化リチウムアルミニウム0.35gをジエチルエーテル10m1中に0℃で懸濁し、そこに98%硫酸0.45gを注意深く加えた。室温で30分攪拌後、1-

28

[N-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}メチルアミノ]-2-シアノエタン0.50gを加え、同温で3時間攪拌した。水0.40g、2N水酸化ナトリウム溶液0.40gを加え、30分攪拌後、ガラスフィルター付きロートで濾過し、ろ液を減圧濃縮した。目的物を粗油状物として0.4g得た。

## 【0054】参考例 3

N-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチルエチレンジアミン]

10 水素化リチウムアルミニウム0.35gをジエチルエーテル10m1中に0℃で懸濁し、室温で30分攪拌後、 $\alpha$ -[N-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}メチルアミノ]アセトアミド0.50gを加え、2時間還流煮沸した。水0.40g、2N水酸化ナトリウム溶液0.40gを加え、30分攪拌後、ガラスフィルター付きロートで濾過し、ろ液を減圧濃縮した。目的物を粗油状物として0.4g得た。

## 【0055】参考例 4

$\alpha$ -[N-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}メチルアミノ]アセトアミド]

{N-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}メチルアミン1.00g,  $\alpha$ -クロロアセトアミド0.80g、無水炭酸カリウム3.00g、ヨウ化ナトリウム0.20g、エタノール20m1の混合物を8時間還流した。2N水酸化ナトリウム20m1に排出し、ジクロロメタンで3回抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後減圧濃縮し、目的物を1.03gの粗油状物として得た。

## 【0056】参考例 5

30 (テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン

N-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}フタルイミド1.50g、水8m1の懸濁溶液中に25%NaOH水溶液1m1を加え、70℃で3時間攪拌した。反応液を10%HCl水溶液に70℃で滴下し、同温で5時間攪拌した。反応液が温かい間にトルエン12m1を加え、水層を分取し50%NaOH水溶液で弱アルカリ性とした後、ジクロロメタンで抽出、乾燥、減圧濃縮し0.55gの(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミンを得た。

40  $^1\text{H}$ NMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.36(2H, br.), 1.52-1.64(1H, m), 1.98-2.10(1H, m), 2.32(1H, septet, J=7.3Hz), 2.72(2H, d, J=7.3Hz), 3.51(1H, dd, J=5.9Hz, J=8.8Hz), 3.75(1H, q, J=7.3Hz), 3.82-3.91(2H, m)

IR(neat, cm<sup>-1</sup>): 3363, 1660, 1060

## 【0057】参考例 6

N-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}フタルイミド]

(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトシラート30.0g、フタルイミドカリウム23.0g、DMF150m1の混合物を80℃で8時間攪拌した。反応混合

物に水を注ぎ、析出した結晶を濾取し 27.0 g の N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}フタルイミドを得た。

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.69-1.81(1H, m), 1.98-2.11(1H, m), 2.74(1H, septet, J=7.3Hz)  
3.61(2H, dd, J=5.9Hz, J=8.1Hz), 3.65-3.88(4H, m), 3.95(1H, dt, J=5.9Hz, J=8.1Hz), 7.71-7.80(2H, m), 7.84-7.89(2H, m)

IR(neat, cm<sup>-1</sup>): 1701, 1399, 1050, 719

#### 【0058】参考例 7

(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトシラート  
(テトラヒドロ-3-フラニル)メタノール 5.0 g、トリクロライド 9.5 g、トリエチルアミン 5.2 g、THF 4.50 m l の混合物を 8 時間加熱還流した。不溶物を濾別後、反応液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；酢酸エチル：ヘキサン = 1 : 7）で精製し、114.5 g の (テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトシラートを得た。

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.55(1H, septet, J=6.6Hz), 1.94-2.07(1H, m), 2.46(3H, s), 2.59(1H, septet, J=6.6Hz), 3.49(1H, dd, J=5.1Hz, J=9.5Hz), 3.64-3.81(3H, m), 3.92(1H, t, J=8.8Hz), 3.99(1H, dd, J=6.6Hz, J=9.5Hz), 7.36(2H, d, J=8.1Hz), 7.79(2H, d, J=8.1Hz)

#### 【0059】参考例 8

(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルプロマイド  
三臭化リン 1.0 g、ピリジン 0.8 g、エーテル 1.00 m l の混合物に (テトラヒドロ-3-フラニル)メタノール 1.0 g を 30 分で滴下し、その後 5.5 時間攪拌した。反応液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；酢酸エチル：ヘキサン = 1 : 1）で精製し、8.6 g の (テトラヒドロ-3-フラニル)メチルプロマイドを得た。

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.62-1.76(1H, m), 2.05-2.16(1H, m), 2.70(1H, septet, J=7.3Hz)  
3.40(2H, dd, J=1.5Hz, J=7.3Hz), 3.45-3.53(1H, m), 3.60(1H, dd, J=5.1Hz, J=8.8Hz), 3.80(1H, t, J=7.3Hz), 3.89-3.95(1H, m)

#### 【0060】参考例 9

塩酸 { (2-メチルテトラヒドロ-4-フラニル)メチル}アミン

(1) (2-メチルテトラヒドロ-4-フラニル)メタノール 13.0 g およびトリエチルアミン 12.5 g のテトラヒドロフラン 8.5 m l 溶液に氷冷下にてメタンスルホニルクロリド 14.1 g のテトラヒドロフラン 1.0 m l 溶液を 30 分間かけて滴下した。反応液を氷冷下にて 1 時間、室温にて 2 時間攪拌したのち、不溶物をろ別し、ろ液を減圧濃縮して得られた油状物およびフタルイミドカリウム 20.7 g のジメチルホルムアミド 1.15 m l 懸濁溶液を 80 °C にて 3 時間攪拌した。反応液を室温まで放冷したのち酢酸エチルを加え、これを水にて洗

浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥したのちこれを減圧濃縮し、得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；ヘキサン：酢酸エチル = 2 : 1）にて精製し、さらに再結晶（酢酸エチル-ヘキサン）することにより N-{(2-メチルテトラヒドロ-4-フラニル)メチル}フタルイミド 22.1 g を無色の結晶として得た。

(2) N-{(2-メチルテトラヒドロ-4-フラニル)メチル}フタルイミド 21.0 g およびヒドラジン一水和物 (9.8%) 4.86 g のエタノール 1.00 m l 溶液を 2 時間加熱環流した。反応液を室温まで放冷したのちこれに濃塩酸 8.6 m l を加え、室温にて 1.5 時間攪拌した。不溶物をろ別し、ろ液を減圧濃縮してエタノールを除去したのち水酸化ナトリウム水溶液を加えて水溶液をアルカリ性とした。この水溶液をジクロロメタンにて抽出し、有機層を無水炭酸カリウムにて乾燥したのち常圧濃縮して得られた油状物に酢酸エチル 6.0 m l を加え、続いて氷冷下にて塩化水素酢酸エチル溶液 (4 M) 3.0 m l を加えて析出した結晶をろ別することで塩酸 { (2-メチルテトラヒドロ-4-フラニル)メチル}アミン 5.70 g を無色の結晶として得た。

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.12(3H, s), 1.21(3H, s), 1.41(1H, dd, J=12.5Hz, J=8.8Hz), 1.87-1.95(1H, m), 2.50-2.63(1H, m), 2.78(2H, d, J=7.3Hz), 3.48(1H, dd, J=8.8Hz, J=6.6Hz), 3.83(1H, dd, J=8.8Hz, J=7.3Hz)

#### 【0061】参考例 10

(3-メチルテトラヒドロ-4-フラニル)メタノール  
(1) マロン酸ジエチル 25.0 g のエタノール 5.0 m l 溶液に氷冷下にてナトリウム 1.72 g 少しづつ加えた。

30 次に α-ブロモプロピオニ酸エチル 7.3 g を滴下し滴下終了後 60 °C で 4 時間攪拌した。反応液に酢酸エチルを加え、これを水にて洗浄したのち、有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥し、有機層を減圧濃縮して 2-(2-(エトキシカルボニル)エチル)マロン酸ジエチルの粗油状物 17.4 g を得た。

(2) 水素化アルミニウムリチウム 5.10 g のテトラヒドロフラン 1.00 m l 懸濁溶液に氷冷下にて 2-(2-(エトキシカルボニル)エチル)マロン酸ジエチルの粗油状物 17.4 g のテトラヒドロフラン 3.0 m l 溶液 40 を 20 分かけて滴下した。反応液を氷冷下にて 1 時間、室温にて 5 時間攪拌したのち、氷冷下にて水 1.0 m l を 20 分かけて滴下した。反応液を 1 時間加熱還流したことにより 2-ヒドロキシメチル-3-メチル-1,4-ブタンジオール 7.70 g を無色の油状物として得た。

(3) 2-ヒドロキシメチル-3-メチル-1,4-ブタンジオール 7.70 g およびリン酸 (8.5%) 7.3 m l の混合物を 120 °C にて 3 時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷したのち、水を加え、これをジクロロメタンにて抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムに

て乾燥したのちこれを減圧濃縮してえられた油状物を減圧蒸留することにより(3-メチルテトラヒドロ-4-フラニル)メタノール3.09gを無色の油状物として得た。

【0062】参考例11

(2-メチルテトラヒドロ-4-フラニル)メタノール  
 (1) 水素化ナトリウム6.55gのジメチルホルムアミド90m1懸濁溶液に氷冷下にてマロン酸ジエチル25.0gのジメチルホルムアミド5m1溶液を20分かけて滴下した。反応液を氷冷下にて1時間攪拌したのちクロロアセトン17.3gのジメチルホルムアミド5m1溶液を加え、氷冷下にて1時間、室温にて6時間攪拌した。反応液に酢酸エチルを加え、これを水にて洗浄したのち、有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。有機層を減圧濃縮して得られた油状物を減圧蒸留することにより2-(2-オキソプロピル)マロン酸ジエチル14.8gを黄色の油状物として得た。

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.27(6H, t, J=7.3), 2.21(3H, s), 3.06(2H, d, J=7.3), 3.86(1H, t, J=7.3), 4.20(4H, q, J=7.3)

IR(neat, cm<sup>-1</sup>): 2985, 2940, 1732, 1467, 1448, 1406, 1370, 1332, 1273, 1237, 1161, 1098, 1050, 1026, 867

b.p.: 125-135°C (5mmHg)

(2) 水素化アルミニウムリチウム5.00gのテトラヒドロフラン100m1懸濁溶液に氷冷下にて2-(2-オキソプロピル)マロン酸ジエチル11.4gのテトラヒドロフラン30m1溶液を20分かけて滴下した。反応液を氷冷下にて1時間、室温にて4.5時間攪拌したのち、氷冷下にて水10m1を20分かけて滴下した。反応液を1時間加熱還流したのちろ過し、ろ過物をエタノール200m1に懸濁させてこれを加熱還流した。懸濁液をろ過しろ液を先のろ液と合わせて減圧濃縮することにより2-ヒドロキシメチル-1,4-ペンタンジオール7.08gを無色の油状物として得た。

IR(neat, cm<sup>-1</sup>): 3313, 2969, 2928, 1706, 1457, 1420, 1375, 1

091, 1050

(3) 2-ヒドロキシメチル-1,4-ペンタンジオール7.08gおよびリン酸(8.5%)7.3m1の混合物を120°Cにて3時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷したのち、水を加え、これをジクロロメタンにて抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥したのちこれを減圧濃縮してえられた油状物を減圧蒸留することにより(2-メチルテトラヒドロ-4-フラニル)メタノール2.69gを無色の油状物として得た。

10 【0063】参考例12

3-(メチルアミノメチル)-4-エチルテトラヒドロフラン

(1) (3-エチルテトラヒドロ-4-フラニル)メタノール11.5g、トシリクロリド16.7g、トリエチルアミン9.10g、テトラヒドロフラン80m1の混合物を5時間還流煮沸した。反応終了後、水500m1に排出、酢酸エチル500m1で抽出し、水洗い、乾燥後、減圧濃縮し得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒; 酢酸エチル:ヘキサン=1:8)で精製した。

3-(トシリオキシメチル)-4-エチルテトラヒドロフラン7.60gを得た。

(2) 3-(トシリオキシメチル)-4-エチルテトラヒドロフラン2.50g、無水炭酸カリウム2.20g、沃化ナトリウム0.30g、メチルアミン10m1、エタノール10m1の混合物を11時間還流煮沸した。反応終了後、2N水酸化ナトリウム水溶液に排出、塩化メチレンで抽出し、乾燥後、減圧濃縮した。3-(メチルアミノメチル)-4-エチルテトラヒドロフラン2.10gを得た。

30 上記実施例および参考例と同様の方法に従って、製造した式(1)の化合物の代表例を上記実施例の化合物と共に第1表(表1~7)に示した。

【0064】

【表1】

33

34

第1表 ( $R_1 = R_2 = R_{5,1} = H$ ,  $R_5 = CH_3$  である)

| 化合物番号<br>$R_3$<br>$R_4$<br>X<br>Y<br>n                  | 物性値  |
|---|--|
| 1<br>CH <sub>3</sub><br>H<br>CH<br>NO <sub>2</sub><br>3 | <sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> , ppm) : 1.47-1.68 (1H, m), 1.82 (2H, quint., J=6.6)<br>1.91-2.11 (1H, m), 2.23 (3H, s), 2.30-2.56 (5H, m), 2.44 (3H, s),<br>3.42-3.58 (3H, m), 3.65-3.90 (3H, m), 6.55 (1H, s),<br>10.75 (1H, br-s)<br>IR (neat, cm <sup>-1</sup> ) : 3155, 2947, 2851, 1559, 1340, 1235<br>Oil |
| 2<br>CH <sub>3</sub><br>H<br>N<br>NO <sub>2</sub><br>3  | <sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> , ppm) : 1.46-1.65 (1H, m), 1.81 (2H, quint., J=5.9)<br>1.90-2.11 (1H, m), 2.25 (3H, s), 2.17-2.60 (5H, m), 2.50 (3H, s),<br>3.38-3.59 (3H, m), 3.69-3.90 (3H, m)<br>IR (neat, cm <sup>-1</sup> ) : 3260, 2938, 1550, 1502, 1250<br>Oil  |

【0065】

\* \* 【表2】

第1表 (つづき)

| 化合物番号<br>$R_3$<br>$R_4$<br>X<br>Y<br>n                                  | 物性値   |
|---|---|
| 3<br>CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub><br>H<br>CH<br>NO <sub>2</sub><br>3 | <sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> , ppm) : 1.00 (3H, t, J=7.3), 1.55-2.05 (4H, m),<br>2.43 (3H, s), 2.35-2.60 (7H, m), 3.45-3.54 (2H, m),<br>3.69-3.87 (4H, m), 6.57 (1H, s), 10.7 (1H, br.)<br>IR (neat, cm <sup>-1</sup> ) : 3386, 1564, 1425, 1345, 1243, 1057<br>MH <sup>+</sup> =304 |
| 4<br>H<br>H<br>CH<br>NO <sub>2</sub><br>4                               | <sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> , ppm) : 1.53-1.86 (5H, m), 1.99-2.18 (1H, m),<br>2.37-2.79 (5H, m), 2.47 (3H, s), 3.45-3.58 (3H, m),<br>3.66-3.95 (3H, m), 6.59 (1H, s)  |

【0066】

【表3】

第1表(つづき)

| 化合物番号<br>R <sub>3</sub><br>R <sub>4</sub><br>X<br>Y<br>n | 物性値  |
|--|--|
| 5<br>H<br>H<br>N<br>NO <sub>2</sub><br>4                 | <sup>1</sup> H NMR(CDCl <sub>3</sub> , ppm): 1.48-1.88(5H, m), 1.97-2.15(1H, m),<br>2.28-2.49(1H, m), 2.52(3H, s), 2.60-2.76(4H, m),<br>3.35-3.58(3H, m), 3.65-3.95(3H, m)<br>IR(KBr, cm <sup>-1</sup> ): 2848, 1611, 1393, 1295, 1151, 906<br>半固体   |
| 6<br>H<br>H<br>CH<br>NO <sub>2</sub><br>5                | <sup>1</sup> H NMR(CDCl <sub>3</sub> , ppm): 1.35-1.88(7H, m), 1.99-2.17(1H, m),<br>2.30-2.47(1H, m), 2.44(3H, s), 2.57-2.72(4H, m),<br>3.37-3.57(3H, m), 3.67-3.95(3H, m), 6.58(1H, s),<br>10.55(1H, br-s)<br>IR(neat, cm <sup>-1</sup> ): 3159, 2933, 2862, 1565, 1346, 1224, 764<br>Oil |

【0067】

\* \* 【表4】

第1表(つづき)

| 化合物番号<br>R <sub>3</sub><br>R <sub>4</sub><br>X<br>Y<br>n | 物性値  |
|--|--|
| 7<br>H<br>H<br>N<br>NO <sub>2</sub><br>5                 | <sup>1</sup> H NMR(CDCl <sub>3</sub> , ppm): 1.22-2.15(8H, m), 2.25-2.75(8H, m),<br>3.35-3.56(2H, m), 3.67-3.97(4H, m)<br>IR(KBr, cm <sup>-1</sup> ): 2931, 2860, 1612, 1383, 1291<br>半固体  |
| 8<br>CH <sub>3</sub><br>H<br>CH<br>NO <sub>2</sub><br>2  | <sup>1</sup> H NMR(CDCl <sub>3</sub> , ppm): 1.60-1.72(1H, m), 1.95-2.11(1H, m),<br>2.27(3H, s), 2.37(3H, s), 2.35-2.57(1H, m),<br>2.57(2H, t, J=6.6), 3.33-3.42(4H, m), 3.65-3.92(4H, m),<br>6.62(1H, s), 10.05(1H, br-s)<br>IR(neat, cm <sup>-1</sup> ): 2945, 1608, 1508, 1217, 1098<br>Oil |

【0068】

【表5】

37

38

第1表(つづき)

| 化合物番号<br>R <sub>3</sub><br>R <sub>4</sub><br>X<br>Y<br>n                 | 物性値  |
|--|--|
| 9<br>CH <sub>3</sub><br>CH <sub>3</sub><br>CH<br>NO <sub>2</sub><br>2    | <sup>1</sup> H NMR(CDCl <sub>3</sub> , ppm): 1.57-1.72(1H, m), 1.96-2.17(1H, m),<br>2.27(3H, s), 2.34-2.51(1H, m), 2.37(3H, br-s), 2.44(3H, s),<br>2.65(2H, t, J=6.6), 3.38-3.91(8H, m), 6.57(1H, s)<br>IR(neat, cm <sup>-1</sup> ): 3113, 1559, 1387, 1226<br>Oil   |
| 10<br>CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br>H<br>CH<br>NO <sub>2</sub><br>2 | <sup>1</sup> H NMR(CDCl <sub>3</sub> , ppm): 1.05(3H, t, J=7.3), 1.55-1.67(1H, m),<br>1.98-2.10(1H, m), 2.38-2.49(1H, m), 2.41(2H, br.),<br>2.44(3H, s), 2.57(2H, q, J=7.3), 2.71(2H, dt, J=2.2, J=6.6),<br>3.43(2H, q, J=6.6), 3.48-3.51(1H, m), 3.72(1H, q, J=7.3),<br>3.79-3.88(2H, m), 6.56(1H, s), 10.6(1H, br.)<br>IR(neat, cm <sup>-1</sup> ): 3400, 1260, 1422, 1323, 1218 |

【0069】

\* \* 【表6】

第1表(つづき)

| 化合物番号<br>R <sub>3</sub><br>R <sub>4</sub><br>X<br>Y<br>n | 物性値  |
|--|--|
| 11<br>CH <sub>3</sub><br>H<br>N<br>CN<br>2               | <sup>1</sup> H NMR(CDCl <sub>3</sub> , ppm): 1.72-1.84(1H, br.), 2.00-2.12(1H, br.),<br>2.26(3H, s), 2.40-2.58(4H, m), 2.60(2H, t, J=5.9),<br>3.30-3.49(4H, m), 3.70-3.87(4H, m), 6.47(1/2*1H, br.),<br>7.05(1/2*1H, br.)<br>IR(neat, cm <sup>-1</sup> ): 3288, 2179, 1559           |
| 12<br>CH <sub>3</sub><br>H<br>N<br>NO <sub>2</sub><br>2  | <sup>1</sup> H NMR(CDCl <sub>3</sub> , ppm): 1.53-1.68(1H, m), 1.97-2.10(1H, m),<br>2.26(3H, s), 2.37-2.49(1H, m), 2.52(3H, s), 2.64(2H, t, J=6.6),<br>3.40-3.52(4H, m), 3.69-3.75(2H, m), 3.78-3.87(2H, m),<br>10.3(1H, br.)<br>IR(neat, cm <sup>-1</sup> ): 3263, 1557, 1500, 1194 |

【0070】

【表7】

第1表 (つづき)

| 化合物番号<br>R <sub>3</sub><br>R <sub>4</sub><br>X<br>Y<br>n                | 物性値  |
|---|--|
| 13<br>CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub><br>H<br>N<br>NO <sub>2</sub><br>2 | <sup>1</sup> HNMR(CDCl <sub>3</sub> , ppm): 1.04(3H, t, J=7.3), 1.54-1.65(1H, m), 1.99-2.10(1H, m), 2.37-2.50(1H, m), 2.42(2H, br.), 2.52(3H, s), 2.57(2H, q, J=7.3), 2.70(2H, t, J=7.3), 3.37-3.50(3H, m), 3.72(1H, q, J=7.3), 3.78-3.88(2H, m), 10.3(1H, br.)<br>IR(neat, cm <sup>-1</sup> ): 3247, 1557, 1504, 1303, 1192, 1090 |
| 14<br>-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -<br>CH<br>NO <sub>2</sub><br>2  | <sup>1</sup> HNMR(CDCl <sub>3</sub> , ppm): 1.54-1.72(1H, m), 1.98-2.12(1H, m), 2.35-2.65(5H, m), 2.45(3H, s), 3.52-3.92(10H, m), 6.66(1H, s)<br>IR(neat, cm <sup>-1</sup> ): 2931, 1542, 1251<br>Oil  |

また、上記実施例および参考例と同様の方法に従って、以下の比較化合物を製造した。

【0071】N-(テトラヒドロ-2-フラニル)メチル-N-メチル-N'-(2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテニル)-1,3-ジアミノプロパン

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.41-1.60(1H, m), 1.78-2.08(5H, m), 2.31(3H, s), 2.43(3H, s), 2.41-2.68(4H, m), 3.52(2H, br-t), 3.73(1H, q, J=8.8), 3.86(1H, q, J=8.8), 4.01(1H, quin t, J=6.6), 6.56(1H, s), 10.79(1H, br-s)

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3152, 2948, 1563, 1343, 1234

Oil

N-(4-ピリジルメチル)-N-メチル-N'-(2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテニル)エチレンジアミン(特開昭63-10762号公報記載化合物)

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm): 2.26(3H, s), 2.43(3H, s), 2.70(2H, t, J=5.9), 3.49(2H, q, J=5.9)

3.58(2H, s), 6.58(1H, s), 7.35(2H, d, J=6.6), 8.57(2H, d, J=6.6), 10.74(1H, br-s)

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3146, 2811, 1561, 1415, 1311, 1220, 1093

次に製剤例を挙げて本発明組成物を具体的に説明する。

#### 【0072】製剤例 1

本発明化合物20部、ソルポール355S(東邦化学製、界面活性剤)10部、キシレン70部、以上を均一に攪拌混合して乳剤を得た。なお部は重量部を表す。

#### 【0073】製剤例 2

本発明化合物10部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム2部、リグニンスルホン酸ナトリウム1部、ホ

ワイトカーボン5部、ケイソウ土82部、以上を均一に攪拌混合して水和剤100部を得た。

#### 【0074】製剤例 3

本発明化合物0.3部、ホワイトカーボン0.3部を均一に混合し、クレー99.2部、ドリレスA(三共製)0.2部を加えて均一に粉碎混合し、粉剤100部を得た。

#### 【0075】製剤例 4

本発明化合物2部、ホワイトカーボン2部、リグニンスルホン酸ナトリウム2部、ペントナイト94部、以上を均一に粉碎混合後、水を加えて混練し、造粒乾燥して粒剤100部を得た。

#### 【0076】製剤例 5

本発明化合物20部およびポリビニルアルコールの20%水溶液5部を充分攪拌混合した後、キサンタンガムの0.8%水溶液75部を加えて再び攪拌混合してフロアブル剤100部を得た。

#### 【0077】製剤例 6

本発明化合物10部、カルボキシメチセルロース3部、リグニンスルホン酸ナトリウム2部、ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩1部、水84部を均一に湿式粉碎し、フロアブル剤100部を得た。

次に、本発明の式(1)で表される化合物が優れた殺虫活性を有することを明確にするために以下の試験例により具体的に説明する。

#### 【0078】試験例 1 ヒメトビウンカに対する効果

本発明化合物を所定濃度のアセトン溶液とし、数本に束

41

ねたイネ苗（約3葉期）に3m<sup>1</sup>散布する。風乾後、処理苗を金網円筒で覆い、内部へヒメトビウンカ雌成虫1

0頭づつを放って25℃の恒温室に置き、48時間後に\*

\*死虫率を調査した。結果を第2表（表8）に示した。

【0079】

【表8】

第2表 ヒメトビウンカに対する効果

| 供試化合物    | 死虫率 (%)<br>40 ppm |
|----------|-------------------|
| 化合物No. 1 | 100               |
| 化合物No. 3 | 100               |
| 比較化合物 1  | 0                 |
| 比較化合物 2  | 0                 |

比較化合物 1 : N - { (テトラヒドロ-2-フラニル) } メチル-N-メチル-N' - { 2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテニル } - 1, 3-ジアミノプロパン

比較化合物 2 : N - (4-ピリジルメチル) - N-メチル-N' - { 2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテニル } エチレンジアミン（特開昭63-10762号公報記載の化合物）

【0080】試験例 2 抵抗性ツマグロヨコバイに対する効果

本発明化合物を所定濃度のアセトン溶液とし、数本に束ねたイネ苗（約3葉期）に3m<sup>1</sup>散布する。風乾後、処理苗を金網円筒で覆い、有機リン剤およびカーバメート※

※抵抗性ツマグロヨコバイ雌成虫10頭づつを放って25℃の恒温室に置き、48時間後に死虫率を調査した。結果を第3表（表9）に示した。

【0081】

【表9】

第3表 抵抗性ツマグロヨコバイに対する効果

| 供試化合物     | 死虫率 (%)<br>40 ppm |
|-----------|-------------------|
| 化合物No. 1  | 100               |
| 化合物No. 2  | 100               |
| 化合物No. 5  | 100               |
| 化合物No. 10 | 100               |
| 化合物No. 12 | 100               |
| 化合物No. 13 | 100               |
| 比較化合物 1   | 0                 |

比較化合物 1 : N - { (テトラヒドロ-2-フラニル) メチル } - N-メチル-N' - { 2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテニル } - 1, 3-ジアミノプロパン

【0082】

【発明の効果】本発明の式（1）で表される新規（テトラヒドロ-3-フラニル）メチル誘導体は高い殺虫力と広い殺虫スペクトラムを有する優れた化合物である。ま

た、本発明の式（1）で表される新規（テトラヒドロ-3-フラニル）メチル誘導体を含有する農業用殺虫剤として優れた特性を具備し有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 直井 敦子  
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東庄化学  
株式会社内

(72)発明者 白石 史郎  
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東庄化学  
株式会社内